第30卷　第3期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 30 No. 3
2016 年 3 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　March 2016

聚苯胺/碳螺旋纤维复合材料的合成及其电容特性研究*

朱士泽　唐国霞　王　健　卢　娟　朱亚波

(中国矿业大学 材料科学与工程学院 徐州 221116)

摘 要 通过微乳聚合法合成了聚苯胺/螺旋碳纤维(PANI/ CMCs)复合材料。通过扫描电子显微镜和红外光谱对复合材料进行表征, 发现PANI与CMCs之间有化学键合作用, 且PANI的包覆使得CMCs表面变粗糙; 当氯仿与反应体系体积比为1∶24时, PANI的包覆量大, 嫁接状况好。通过恒流充放电法和循环伏安法对材料的电容性能进行表征, 发现复合材料的比电容量达134.8 F•g^{-1}, 750次恒流充放电循环后比电容保持率达63.3%, 比电容量及循环稳定性均明显优于CMCs或PANI本身。

关键词 复合材料, 螺旋碳纤维, 聚苯胺, 微乳聚合, 电容性能

分类号 TB332　　文章编号　1005-3093(2016)03-0186-06

Preparation and Capacitance Properties of Polyaniline/ Carbon Microcoil Composites

ZHU Shize　TANG Guoxia　WANG Jian　LU Juan　ZHU Yabo**

(School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

*Supported by Students Innovation-University-Level Key Program No. XZD1029014188.

Manuscript received June 29, 2015; in revised form October 23, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13952267189, E-mail: zhuyabo@163.com

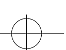
ABSTRACT Composites of polyaniline/carbon microcoils (PANI/CMCs) were prepared by microemulsion-polymerization method. The observation by scanning electron microscopy (SEM) showed that the surface of the CMCs became rough due to the coverage of PANI on the surface after the synthesis process. The infrared spectroscopy measurement proved the presence of chemical bonding between PANI and CMCs. When the volume ratio of chloroform, as co-emulsifier, to the total reaction matters was 1: 24, the maximum amount of PANI coverage can be acquired, which well grafted on the surface of CMCs. Results of constant current charge-discharge and cyclic voltammetry tests show that in comparison with the single PANI or CMCs, the composites possess superior capacitive performance with a specific capacitance 134.8 F· g^{-1} and an excellent cycling stability with a remaining capacitance 63.3% after 750 cycles.

KEY WORDS composites, carbon microcoil, polyaniline, microemulsion polymerization, capacitive properties

微米螺旋碳纤维(Carbon micro-coils, CMCs)是一种新型碳材料, 形貌类似于DNA, 具有独特的力学及电磁学性能, 在储能、微电子器件、电磁波吸收和传感器等领域具有重要应用价值[1-4]。聚苯胺(Polyaniline, PANI)作为导电高分子材料, 相对于其它共轭高分子, 其合成简单、具有较高的电导和独特的赝电容性, 可用于电导、吸波、金属防腐、光电器件等许多领域[5]。

用硝酸对CMCs进行处理, 在其表面引入羧基官能团, 再通过酯化反应将聚乙二醇嫁接在纤维表面, 发现其在硅橡胶中有着良好的分散性和优异的阻抗特性[6]。这为CMCs的改性及其复合材料制备提供了新思路。将PANI与碳材料进行复合并用于超级电容器电极的研究已有文献报道[7-9]。这种复合材料有比单独聚苯胺和碳材料更优异的电容性能。Bal等[7]将PANI与乙炔炭黑进行了复合, 发现复合材料的比电容最高可达338.9 F•g^{-1}, 并高于PANI的195.4 F•g^{-1}; Jiang等[8]通过电化学聚合法合成了Polyaniline/graphene/carbon fiber三元复合材料, 发现三元复合材料的比电容量可达257 F•cm^{-1} (205 F•g^{-1}),

* 大学生创新-校级重点资助项目XZD1029014188。
2015年6月29日收到初稿; 2015年10月23日收到修改稿。
本文联系人: 朱亚波, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.361



是 graphene/carbon fibe 复合物的36.7倍; 王宏智等[9]合成了聚苯胺/石墨烯复合材料, 发现该材料有着比聚苯胺更优异的电容性能以及更小的内阻和更好的循环稳定性。

本文通过微乳聚合法制备PANI/CMCs复合材料, 对复合物形貌及表面基团进行表征, 探讨助乳化剂等因素对产物形貌的影响, 并对PANI与CMCs之间的嫁接机理进行分析。通过恒流充放电和循环伏安曲线等对复合物电化学性能进行表征, 研究该新型碳复合材料的电容特性。

1 实验方法

1.1 实验试剂

实验试剂均为分析纯产品, 苯胺单体(aniline, ANI)、过硫酸铵(Ammonium persulphate , APS)、盐酸均从上海苏懿化学试剂有限公司购买, 其中苯胺单体相对分子质量93.13, 含量不少于99.5%, 过硫酸铵相对分子质量228.20, 含量不少于98%, 盐酸相对分子质量36.5, 含量为36%–38%; 十二烷基硫酸钠(Sodium dodecyl sulfate, SDS)由国药集团化学试剂有限公司提供, 相对分子质量288.38 , 活性物含量不小于86%; 氯仿来自天津市福晨化学试剂厂, 相对分子质量119.38, 质量分数不小于99.0%; 丙酮为上海化试科技有限公司产品, 相对分子质量58.08, 含量不少于99.5%; 氢氧化钾为天津市登科化学试剂有限公司产品, 相对分子质量56.11, 质量分数不小于85%; 无水乙醇为天津市大茂化学试剂厂产品, 相对分子质量46.07, 质量分数不小于99.7%。实验用水均为超纯去离子水。

1.2 CMCs的制备与氧化

采用化学气相沉积 (CVD) 法制备CMCs, 其中石墨片用作基体, 氮气为保护气, 乙炔为碳源, 氢气为还原性气体, 纳米镍粉和噻吩分别用作催化剂和反应助剂, 合成温度确定在750ºC附近。

将所制备的CMCs(30 mg)直接放入60%浓硝酸溶液(15 mL)中, 放置在90℃的水浴中持续缓慢搅拌10 h。为避免CMCs结构被破坏, 搅拌速率应小于140 r/min。使用滤纸对硝酸处理后的CMCs进行过滤, 然后用水冲洗, 直至滤液保持中性, 在真空下60℃干燥24 h, 产物标记为H-CMCs。

1.3 PANI/CMC复合材料的合成

利用微乳聚合法[10]合成PANI/CMCs复合材料。首先, 配备微乳液: 将SDS置于1 mol/L的盐酸中配成0.2 mol/L溶液; 将一定量氯仿加入到SDS盐酸溶液中并快速搅拌; 氯仿加入之初体系形态呈现乳液状, 表面有泡沫; 静置24 h后体系呈透明状; 将苯胺单体分散到溶液中, 静置24 h, 体系状态呈现稳定的乳状物。然后在固定搅拌速率下先后将H-CMCs和引发剂APS按照1∶1物质的量之比加入体系, 并于室温(5–15℃)下缓慢搅拌8 h, 引发聚合反应; 再倒入丙酮, 缓慢搅拌30 min, 这时有沉淀物析出; 用水、丙酮、乙醇和1 mol/L的盐酸对沉淀物进行冲洗, 直到滤液无色。最后在真空烘箱60℃干燥24 h。为分析氯仿用量对合成产物形貌的影响, 实验中分别取氯仿量与溶液体系体积比分别为0.5∶24、1∶24和2∶24, 进行合成试验, 相应的产物分别被标注为PANI/H- CMCs- 1、PANI/H- CMCs- 2 和 PANI/H-CMCs-3。确定氯仿与溶液体积比为1∶24, 不加入H-CMCs, 重复上述过程合成PANI用作表征参照。

1.4 样品表征

利用 Quanta 250 扫描电子显微镜 XL30 和 ES-EM-TMP 环境扫描电镜(SEM)对样品形貌进行表征; 利用 VERTEX 80v 傅里叶变换红外光谱仪及显微红外系统(FT-IR)对样品进行红外观测, 观测前需将样品在玛瑙研钵中研磨成粉末状, 并在60℃下真空干燥24 h。

1.5 电化学性能测试

使用RST5202F电化学工作站, 以Pt电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 在1 mol/L KOH溶液中对样品进行电化学性能测试。在制作工作电极时, 首先将泡沫镍剪成约1 cm^2的方形, 在1 mol/L 的 HCl 溶液中清洗, 并在乙醇中超声, 然后真空干燥12 h, 以去除其中的杂质和氧化镍成分。然后将PANI/H-CMCs复合材料和聚四氟乙烯以9∶1的质量比混合, 并分散在去离子水中, 形成糊状物。将糊状物均匀涂抹在电极片上, 真空干燥24 h。最后用压力机对电极片进行压片, 压片时在高压状态下保压2–3 min, 使电极材料充分纤维化, 以便导电通路的形成。

2 结果与讨论

2.1 SEM形貌分析

对H-CMCs、PANI和PANI/H-CMCs进行SEM观测, 结果见图1。可以看到, 硝酸处理之后, 获得的样品H-CMCs(图1a)螺旋结构保持完整, 表面光滑平整; 图1b是实验合成的PANI形貌, 样品呈现无序聚合物状, 表面有许多微孔, 显得有些松散。样品PANI/H- CMCs- 1、PANI/H- CMCs- 2 和 PANI/H-CMCs-3 的 SEM 像见图 1c-e, 可以发现, 图 1d 中CMCs表面PANI的包覆量较大, 颗粒分布较均匀,

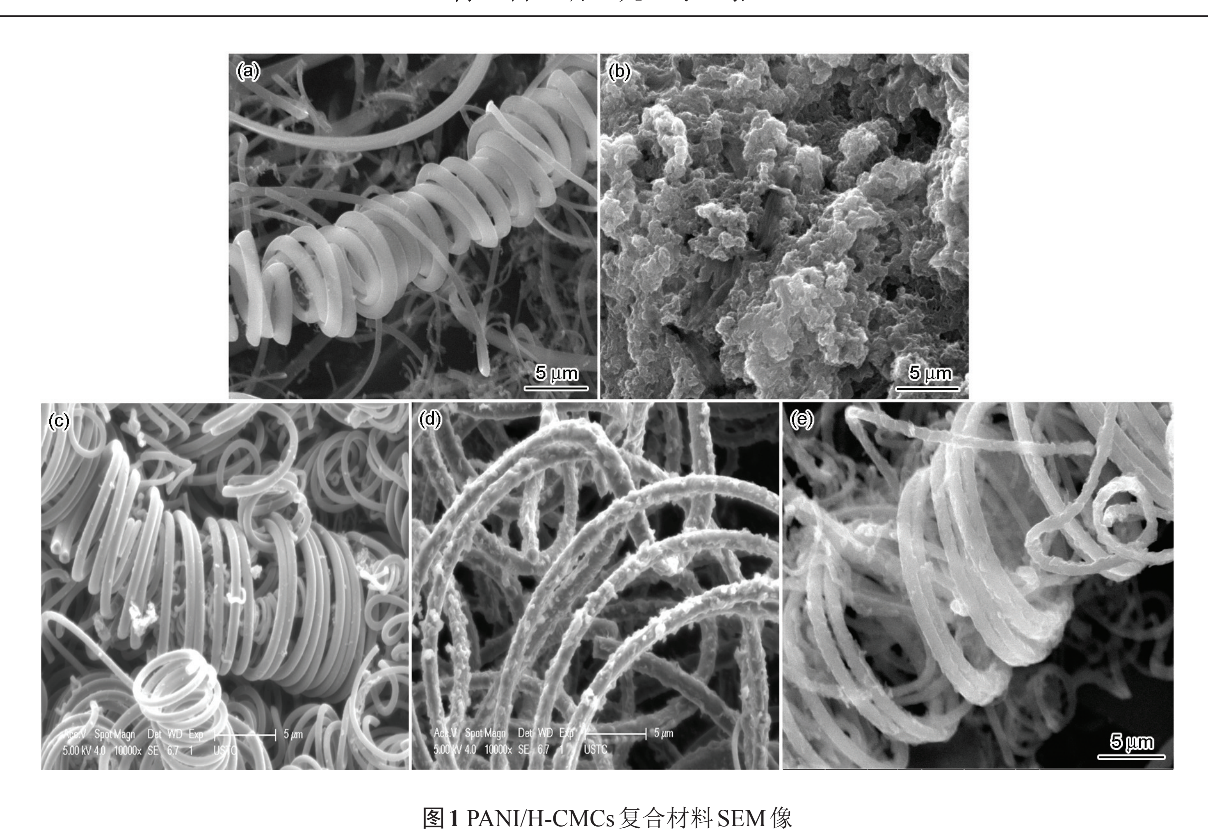


图1 PANI/H-CMCs复合材料SEM像

Fig.1 SEM images of H-CMCs (a), PANI (b), PANI/H-CMCs-1 (c), PANI/H-CMCs-2 (d) and PANI/H-CMCs-3 (e)

图1c中CMCs表面PANI的包覆量最小, 图1e的情形则介于上两者之间。据此, SEM表征显示当氯仿与反应体系体积比为1∶24时(对应图1d), 此时产物PANI/H-CMCs-2上PANI的含量及其分布状况等好于其它。

2.2 FT-IR分析

图2给出H-CMCs试样(曲线a)、PANI(曲线b)和PANI/H-CMCs-2(曲线c)的红外光谱图。对比PANI样品的红外光谱, 可以确定PANI/H-CMCs-2的谱线在1562 cm^{-1}和1486 cm^{-1}处有聚苯胺特征振动带, 分别由聚苯胺中醌式结构与苯式结构的吸收振动引起, 在795 cm^{-1}和1124 cm^{-1}处峰为苯环面面外与面内弯曲振动吸收带。对比H-CMCs的红外光谱曲线, PANI/H-CMCs-2谱线在1726 cm^{-1}处的峰为H-CMCs表面羧基官能团C=O的伸缩振动峰。另外、H-CMCs谱线(曲线a)位于3435 cm^{-1}处有一最强峰, 为羧基中O—H键的吸收峰, PANI谱线(曲线b)在3440 cm^{-1}处有一最强峰, 为N—H键伸缩振动吸收峰, 而在复合材料中, 3435 cm^{-1}峰没有出现, 3440 cm^{-1}(位移至3441 cm^{-1})峰强度也大为减弱, 据此推测PANI与H—CMCs之间发生了化学键合作用, 该化学键源于O—H键和N—H键的结合, 这消耗了羧基中O—H悬键和PANI中部分N—H悬键。这是PANI通过键结合嫁接在H-CMCs表面的一个证据。

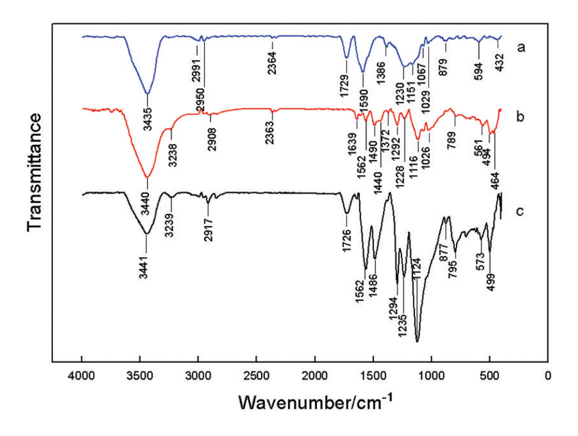


图2 制备样品FT-IR光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of H-CMCs (a), PANI (b) and PANI/H-CMCs-2(c)

图3是PANI/H-CMCs-1(曲线a)和PANI/H-CMCs-3(曲线b)样品的红外光谱曲线。对比PANI/H-CMCs-2(图2曲线c), 可以看出, 三者特征峰的位置基本吻合。比较它们在3435 cm^{-1}(对应O-H键)和3440 cm^{-1}(对应N-H键)处的差异可知, PANI/H-CMCs-1谱线在3435 cm^{-1}和3440 cm^{-1}处均未出现吸收峰, 推测因PANI/H-CMCs-1上包覆的PANI量较少, 键合作用导致没有过剩的N—H键或O—H键, 故没有出现相应吸收谱。但PANI/H-CMCs-3样品在3435 cm^{-1}和3440 cm^{-1}附近存在一个连续的宽泛谱峰, 这意味着在该样品中, O—H键与N—H键没

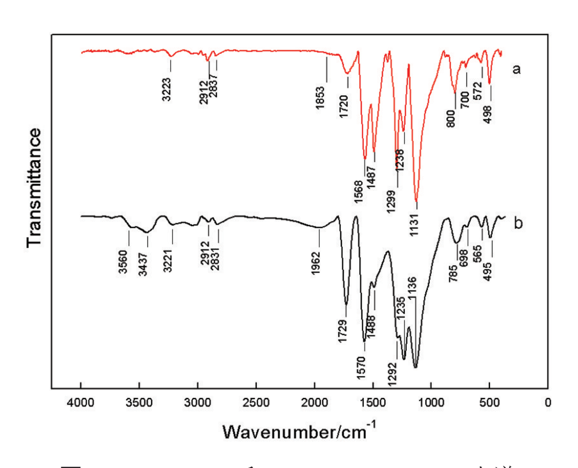


图3 PANI/CMC-1和PANI/CMC-3 FT-IR光谱

Fig.3 FT-IR spectra of PANI/H-CMCs-1 (a) and PANI/H-CMCs-3 (b)

有完全键合, 同时出现了富余的N—H键和O—H键, 据此可认为PANI/H-CMCs-3样品的嫁接状况偏差。由此表明: 在3个复合材料样品中, PANI/H-CMCs-2样品的PANI包覆量和嫁接状态要优于PANI/H-CMCs-3和PANI/H-CMCs-1样品, 这与SEM的观察结果符合。

2.3 PANI/H-CMCs复合材料的形成机理

根据SEM和红外光谱的表征结果, 我们提出PANI/H-CMCs复合材料的形成过程。PANI/H-CMCs复合材料的生成是在正相微乳液环境下进行的。正相微乳液是一种水包油型、又称为O/W型微乳液。水为连续相, 苯胺为油相被分散在水中。SDS为乳化剂, 其分子具有亲水端和亲油端, 亲水端位于O/W系统外表面, 这有助于系统的稳定。同时, SDS与盐酸为聚合提供了酸性环境, 还为聚合过程提供质子氢, 并掺杂到聚苯胺链上, 使合成的聚苯胺具有导电性。氯仿为助乳化剂, 为微乳液体系的稳定以及苯胺的聚合提供必要的推动。

将H-CMCs加入上述体系中, 因CMCs被硝酸活化, 表面已接入羧基官能团, 为极性表面, 因而微乳液会被吸附在CMCs表面。向体系中滴加APS引发剂, APS为水溶性引发剂, 主要存在水连续相中, 它们会迅速被苯胺单体捕获而引发聚合。聚合过程中苯胺聚合物将从微乳液滴向CMCs表面扩散: 一方面, PANI的聚合遵循苯胺阳离子自由基机理[11], APS引发生成苯胺阳离子自由基, 阳离子自由基通过偶合得到二聚体、三聚体等, 最终生成PANI分子, 这种苯胺阳离子自由基及其中间体极易吸附在固体物表面; 另一方面, 苯胺单体的扩散被疏水的高压渗透平衡, 因而其在乳液微滴中的生长被抑制。最终PANI将在CMCs表面形成PANI/H-CMCs复合材料, 形成示意图见图4。

2.4 PANI/H-CMCs-2样品的电化学表征与分析

按照电容器储存电荷的原理, 电容器种类可分为3类: 传统静电电容器、双层电容器和赝电容电容器。传统静电电容器主要通过介电材料的极化来储存电荷, 而后两者储存电荷主要通过电解质离子在电极电解质界面的聚集或发生氧化还原反应进行, 故此拥有比传统静电电容器大得多的比电容量, 被称为超级离子电容器。在双电层电容器中, 电容的上升主要是由于静电荷在电极界面的集聚(无法拉第效应)。而在赝电容电容器中, 其电容行为主要通过氧化还原过程表现(即法拉第效应), 在氧化过程中, 离子转移到聚合物材料骨架中; 在还原过程中, 离子由聚合物骨架被释放到电解质溶液里。一般来说, 赝电容电容量比双层电容电容量高一至几个数量级[12]。

图5是H-CMCs、PANI以及PANI/H-CMCs-2等样品分别在1mol/L的KOH溶液中的恒流充放电测试结果。测试电流密度选择为500 mA/g, 电位为0−1 V。可以看出, H-CMCs的充放电曲线形状接近于等腰三角形, 表现出良好的线性, 这是双电层电容器典型的特征[12]。与CMCs的充放电曲线相比, PANI充放电曲线形状与之有明显不同, 不是等腰三角形, 这是由于PANI电容的性质属于赝电容。由于PANI影响, PANI/H-CMCs-2样品的充放电曲线形状也不是标准等腰三角形。通过下述公式对3种电极材料的比电容量(C)进行计算:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \tag{1}$$

式中, I为充放电的电流, Δt是放电时间, ΔV是放电时的压降, m是电极上活性物质的质量。计算结果显示H-CMCs比电容为4.1 $F \cdot g^{-1}$、PANI比电容为60 $F \cdot g^{-1}$, PANI/CMC-2的比电容为134.8 $F \cdot g^{-1}$, 可见PANI/H-CMC复合材料比电容明显高于PANI和H-CMCs的比电容值, 这一方面是因为PANI附着在CMCs的表面, 其与电解液的接触面积显著增大; 另一方面, PANI本身有很多孔隙, 再加上CMCs有较好的导电性, 为电荷转移提供了有效通道, 这对复合材料赝电容的提升产生积极作用。

图6是PANI和PANI/CMCs-2复合材料在1 mol/L的KOH溶液中进行循环伏安测试的结果。电压区间为−0.8—0.5 V, 扫描速率为10 $mV \cdot s^{-1}$, 箭头所示为循环方向。可以看出, 因为赝电容性的影响, 该循环伏安图形状已经偏离了典型双层电容的矩形, 在图谱上呈现出了氧化还原峰。

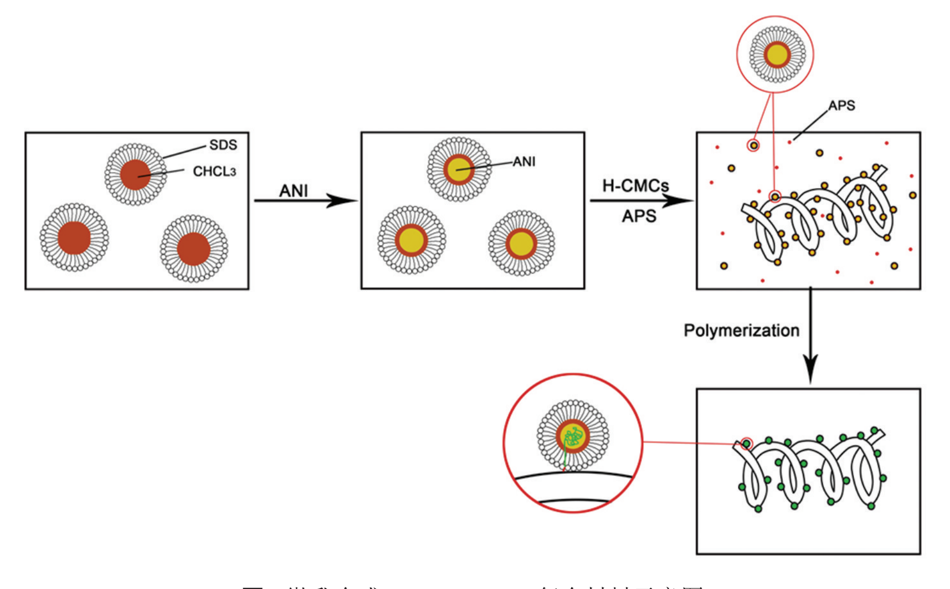


图 4 微乳合成PANI/H-CMCs复合材料示意图
Fig.4 Schematic of microemulsion synthetic PANI/H-CMCs composite

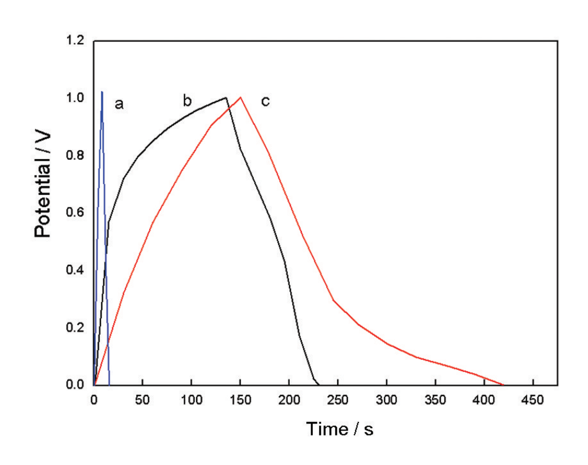


图 5 复合材料在 500 $mA\cdot g^{-1}$下的充放电曲线
Fig.5 Charge-discharge curves of H-CMCs (a), PANI (b) and PANI/H-CMCs-2 (c) at 500 $mA\cdot g^{-1}$

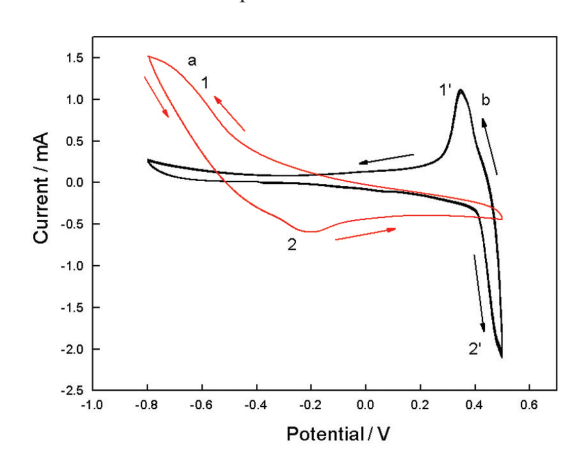


图 6 复合材料的循环伏安曲线
Fig.6 CV curves of PANI (a) and PANI/H-CMCs-2 (b)

目前, 广泛接受的PANI结构式是苯式(还原单元)——醌式(氧化单元)结构共存模型, 如下所示:



随着两种结构单元含量不同, PANI会处于不同的氧化还原状态, 并可以相互转化。随着扫描电位由正到负, K^+与OH^-掺入在分子链中亚胺原子上, 该过程对应循环伏安曲线还原峰1和1′。当扫描电位由负到正, K^+与OH^-从分子链上脱去, 该过程对应曲线氧化峰2和2′。而H-CMCs在该过程中起到电荷传递的作用。PANI与PANI/H-CMCs-2复合材料的循环伏安图谱形貌的差异, 既与H-CMCs与PANI的键合有关, 也与电极制备过程相关。

在1 mol/L的KOH溶液中对PANI和PANI/H-CMCs-2样品进行750次的循环恒电流充放电测

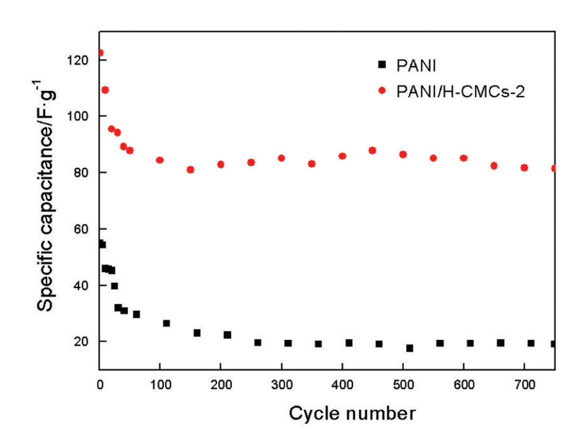


图 7 电流密度为1 $A\cdot g^{-1}$时PANI和PANI/H-CMCs-2比电容量与循环次数的关系
Fig.7 Variation of specific capacitance of PANI/H-CMCs-2 and PANI with cycle numbers at a current density of 1 $A\cdot g^{-1}$

试。电流密度为1 $A\cdot g^{-1}$, 电位区间在0−1 V, 测试结果见图7。可以看出, PANI的初始比电容量为

54.9 F•g^{-1}, 循环750次之后变为19.1 F•g^{-1}, 为初始的34.8%。复合材料的初始比电容量为122.5 F•g^{-1}, 循环750次后变为77.5 F•g^{-1}, 为初始的63.3%, 相比于PANI, 其循环稳定性能明显改善。

3 结　论

采用微乳聚合法合成了PANI/H-CMCs复合材料。结果表明氯仿与反应体系的体积比为1∶24时, PANI在H-CMCs表面的附着量大, 嫁接状态相对较好; PANI/H-CMCs复合材料比电容量在500 mA•g^{-1}的电流密度下达到了134.8 F•g^{-1}, 而纯PANI在该电流密度下仅有60 F•g^{-1}; PANI/H-CMCs在1 A•g^{-1}的电流密度下, 经过750次循环后电容保留初始值的63.3%, 循环稳定性优于PANI自身; 循环伏安曲线显示有氧化还原峰, 这与K^+与OH^-在PANI分子链中亚胺原子上的嵌入与脱离相关。PANI/H-CMCs复合材料相对良好的电化学性能一方面得益于PANI附着在CMCs的表面, 其与电解液的接触面积被显著增大; 另一方面, PANI本身多孔隙再加上CMCs有较好的导电性, 为电荷转移的提供了有效通道, 这对复合材料赝电容的提升产生积极作用。

参 考 文 献

1 Wang Tao, Zhu Yabo, Xing Zheng, Tang Guoxia, Fan Heliang, The Specific Capacitive Performances of the Manganese Oxyhydroxide/Carbon microcoil Electrodes for Supercapacitors, Electrochimica Acta, **151**, 134(2015)

2 YIN Dagen, ZHU Yabo, DU Yong, LIU Xiaoxia, FANG Heliang, LIU Zhangsheng, Electrochemical capacitance performance of carbon microcoils, Chinese Journal of Materials Research, **26**(1), 73 (2012)
(殷大根, 朱亚波, 杜　勇, 刘晓霞, 范贺良, 刘章生, 微米螺旋碳纤维的电容特性, 材料研究学报, **26**(1), 73(2012))

3 Wang Tao, Zhu Yabo, Fan Heliang, Ju Zhicheng, Chen Lei, Wang Zhengyuan, Raman spectra of aligned carbon micro-coils and their impedance characteristics under loads, Journal of Applied Physics, **115**, 074301(2014)

4 Jian Xian, Wang Dingchuan, Liu Hongyang, Jiang Man, Zhou Zuowan, Lu Jun, Xu Xiaoling, Wang Yong, Wang Li, Gong Zizheng, Yang Mingli, Gou Jihua, Hui David, Controllable synthesis of carbon coils and growth mechanism for twinning double-helix catalyzed by Ni nanoparticle, Composites: Part B, **61**, 350(2014)

5 WANG Xiaoqin, LIAO Xiaolan, ZHOU Anning, LI Kanshe, Research advancement of polyaniline and its composites, Applied Chemical Industry, **30**(1), 4(2001)
(汪晓芹, 廖晓兰, 周安宁, 李侃社, 聚苯胺及其复合材料的研究现状, 应用化学, **30**(1), 4(2001))

6 Haruo Morohashi, Yukimune Takahashi, Seiji Motojima, Grafting of polymers onto carbon microcoil by use of carboxyl groups on the surface and electric properties of conductive composite prepared from silicone rubber with the polymer- grafted carbon microcoil, Polym, **39**(4), 404(2007)

7 Sydulu S Bal, S. Palaniappan, P. Srinivas, Nano fibre polyaniline containing long chain and small molecule dopants and carbon composites for supercapacitor , Electrochimica Acta, **95**, 251(2013)

8 Jiang Xin, Cao Yachang, Li Peixu, Wei Jinquan, Wu Dehai, Zhu Hongwei, Polyaniline/graphene/carbon fiber ternary composites as supercapacitor electrodes , Materials Letters, **140**, 43(2015)

9 WANG Hongzhi, GAO Cuixia, ZHANG Peng, YAO Suwei, ZHANG Weiguo, Synthesis and electrochemical performance of graphene/polyaniline, Acta Physico- Chimica Sinica, **29**(1), 117 (2013)
(王宏智, 高翠侠, 张　鹏, 姚素薇, 张卫国, 石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其电化学性能, 物理化学学报, **29**(1), 117(2013))

10 Indrajit Shown, Toyoko Imae, Seiji Motojima, Fabrication of carbon microcoil/polyaniline composite by microemulsion polymerization for electrochemical functional enhancement, Chemical Engineering Journal, **187**, 380(2012)

11 Y. Ding, A. B. Padias, H. K. Hall, Chemical trapping experiments support a cation-radical mechanism for oxidative polymerization of aniline, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **37**, 2569(1999)

12 ZHU Yongfa, ZONG Ruilong, YAO Wenqing, *Analytical Chemistry of Matericals*, 1, (Beijing, Chemical Industry Press, 2009)p. 368-373
(朱永法, 宗瑞隆, 姚文清, 材料分析化学, 1, (北京, 化学工业出版社, 2009)p. 368-373)